

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 080 957**  
**A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 82420165.1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 69/34**  
**C 07 C 67/38, C 07 C 69/42**  
**C 07 C 69/44**

(22) Date de dépôt: 26.11.82

(30) Priorité: 01.12.81 FR 8122613

(43) Date de publication de la demande:  
08.06.83 Bulletin 83/23

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: Jenck, Jean  
2, rue Lakanal  
F-69100 Villeurbanne(FR)

(74) Mandataire: Varniere-Grange, Monique et al,  
RHONE-POULENC RECHERCHES Centre de Recherches  
de Saint-Fons Service Brevets B.P. 62  
F-69190 Saint-Fons(FR)

(54) Procédé de préparation de diesters saturés linéaires.

(57) Le présent procédé a trait à la préparation de diesters saturés linéaires par réaction du monoxyde de carbone et d'un alcool sur des esters  $\alpha,\beta$ -insaturés, en présence de cobalt et d'une base azotée tertiaire.

Le procédé convient notamment à la préparation d'adipates d'alkyle à partir de pentène-2 oates d'alkyle.

EP 0 080 957 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE DIESTERS SATURES LINEAIRES

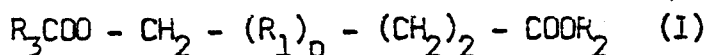
La présente invention a pour objet un procédé de préparation de diesters saturés linéaires par carbonylation d'ester(s)  $\alpha$ ,  $\beta$ -

05 insaturé(s), c'est-à-dire par réaction du monoxyde de carbone et d'un alcool sur lesdits esters insaturés.

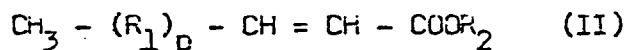
La présente invention a plus spécifiquement pour objet un procédé de préparation d'adipates d'alkyles par carbonylation de pentène-2 avec d'alkyle.

10 Il est bien connu, d'après le "Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 46, 1973, pages 526 et 527", qu'on obtient un mélange renfermant des diesters d'alkyles et notamment, un adipate d'alkyle, en faisant réagir du monoxyde de carbone et un alcool sur un pentène-3 avec d'alkyle, sous haute pression et à température élevée, en présence de  
15 cobalt carbonyle et d'une base azotée hétérocyclique et aromatique. Cependant le développement à l'échelle industrielle d'une telle technique, dont l'intérêt de principe n'est pas contesté, est largement compromis par son manque d'efficacité.

Il a maintenant été trouvé qu'il est possible de préparer, avec  
20 une efficacité accrue, des diesters linéaires de formule :



par réaction, en phase liquide, du monoxyde de carbone et d'un alcool ( $R_3OH$ ) sur un ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé de formule :

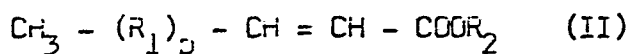


25 dans laquelle :

- $R_1$  représente un radical alkylène, ayant au maximum 20 atomes de carbone et pouvant être substitué par 1 à 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone,
- $R_2$  représente un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de  
30 carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes hydroxyles, un radical aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle,
- $p$  est égal à zéro ou à un,
- et -  $R_3$  a la signification donnée pour  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_2$  pouvant par ailleurs être identiques ou différents, en présence d'un catalyseur  
35 métallique, choisi dans le groupe constitué par le cobalt et les

composés du cobalt, et d'une base azotée tertiaire.

Selon le présente procédé on fait donc réagir du monoxyde de carbone et un alcool sur un ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé de formule :



05 dans laquelle :

- $\text{R}_1$  représente un radical alkylène, ayant au maximum 20 atomes de carbone et pouvant être substitué par 1 à 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone,
- $\text{R}_2$  représente un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de
- 10 carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes hydroxyles, un radical aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle, et - p est égal à zéro ou à un.

De préférence p est égal à 1 ;  $\text{R}_1$  est avantageusement un radical  $-(\text{CH}_2)_n-$ , n étant un entier supérieur ou égal à 1 et

15 inférieur ou égal à 6, pouvant comporter 1 à 2 substituants méthyle ;  $\text{R}_2$  est plus particulièrement un radical alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone.

Parmi les esters  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturés, matières de départ du présent procédé, les pentène-2 oates d'alkyles revêtent un intérêt tout

20 particulier, car ils permettent d'accéder efficacement aux adipates d'alkyles, intermédiaires de l'acide adipique. La demanderesse a trouvé de manière tout à fait inattendue que les esters  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturés sont particulièrement réactifs dans le procédé en cause, tout en permettant d'accéder au diester saturé linéaire correspondant avec une sélectivité

25 remarquable.

Le présent procédé nécessite la mise en oeuvre d'un alcool de formule  $\text{R}_3\text{OH}$ ,  $\text{R}_3$  ayant la signification donnée précédemment.

A titre d'exemples d'alcools utilisables dans le cadre du présent procédé on peut citer le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le

30 n-propanol, le tertiobutanol, le n-hexanol, le cyclohexanol, l'éthyl-2 hexanol-1, le dodécanol-1, l'éthylène glycol, l'hexanediol-1,6, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique et le phénol.

On utilise de préférence un alcool ayant au maximum 4 atomes de carbone ; le méthanol et l'éthanol conviennent bien à la mise en

35 oeuvre du présent procédé.

On peut engager l'alcool et l'ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé en quantités stoechiométriques. Cependant on utilise de préférence un excès d'alcool, dans la proportion de 1 à 10, ou encore mieux, de 2 à 5 moles d'alcool par mole d'ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé.

05 La réaction est conduite en présence d'un catalyseur métallique choisi dans le groupe constitué par le cobalt et les composés du cobalt. N'importe quelle source de cobalt susceptible de réagir avec le monoxyde de carbone dans le milieu réactionnel pour donner in-situ des complexes

10 carbonyles du cobalt peut être utilisée dans le cadre du présent procédé. Les sources typiques de cobalt sont par exemple le cobalt métallique finement divisé, des sels inorganiques tels que le nitrate ou le carbonate de cobalt, des sels organiques en particulier des carboxylates. Peuvent également être employés les cobalt-carbonyles ou hydrocarbonyles ; le dicobaltoctacarbonyle convient bien à la mise en

15 oeuvre du présent procédé.

Le rapport molaire entre l'ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé et le cobalt est en général compris entre 10 et 1000. Ce rapport est avantageusement fixé à une valeur comprise entre 20 et 300.

Le procédé selon la présente invention nécessite également la

20 présence d'une base azotée tertiaire dont le  $pK_a$  est compris entre 3 et 10.

La demanderesse préconise l'utilisation d'hétérocycles azotés formés de 5 à 6 chaînons, pouvant comporter un ou deux substituants choisis parmi les groupes alkyles ou alcoxy ayant au maximum 4 atomes de

25 carbone, le groupe hydroxy et les atomes d'halogène, renfermant éventuellement 2 ou 3 doubles liaisons, et pouvant, par ailleurs, le cas échéant être souoés à un noyau benzénique, sous réserve que les maillons adjacents à l'hétéroatome d'azote ne soient ni substitués, ni communs à deux cycles.

30 Conviennent plus particulièrement à la mise en oeuvre du présent procédé les hétérocycles azotés à 6 chaînons, de  $pK_a$  compris entre 4 et 7, notamment la pyridine, la picoline-4, l'isoquinoléine, la lutidine-3,5 et la lutidine-3,4.

La quantité de base azotée tertiaire utilisée est en général

35 telle que le rapport molaire  $N/Co$  soit compris entre 0,5 et 50. Pour une

bonne mise en oeuvre de l'invention la demanderesse préconise de fixer ce rapport à une valeur comprise entre 2 et 25.

Selon la présente invention on fait donc réagir du monoxyde de carbone et un alcool ( $R_3OH$ ) sur un ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé en présence du système catalytique défini ci-avant. La réaction est conduite en phase liquide à une température généralement supérieure à  $100^{\circ}C$ , sans qu'il soit utile de dépasser  $200^{\circ}C$ , sous une pression de monoxyde de carbone d'au moins 50 bars et pouvant atteindre 1000 bars. On préfère opérer à une température de l'ordre de  $130$  à  $180^{\circ}C$  et sous une pression de monoxyde de carbone de l'ordre de 100 à 300 bars.

Bien entendu, les conditions de pression et de température optimales seront d'autant plus sévères que la matière de départ sera moins réactive, ce qui se produit, notamment, lorsque le degré de protection stérique de la double liaison augmente.

On utilise du monoxyde de carbone sensiblement pur, tel qu'il se présente dans le commerce. Toutefois, la présence d'impuretés telles que du dioxyde de carbone, du méthane ou de l'azote n'est pas nuisible ; la présence de traces d'hydrogène (inférieures à 1,5 % en volume) tend à stabiliser le système catalytique.

Comme cela a été indiqué en tête du présent mémoire, le procédé selon la présente invention trouve une application particulière dans la synthèse d'acipates d'alkyles à partir de pentène-2 oates d'alkyles. Dans le cadre de cette synthèse il s'avère avantageux de choisir l'alcool (coréactif) qui correspond au reste alkyle de l'ester de départ, le reste alkyle ayant, de préférence, 4 atomes de carbone au maximum. De bons résultats sont obtenus au départ des couples de réactifs suivants : pentène-2 oate de méthyle et méthanol, pentène-2 oate d'éthyle et éthanol.

Bien que le diester linéaire saturé soit obtenu avec une sélectivité élevée, on observe, toutefois la formation, en faibles proportions, de diesters saturés branchés et de l'ester saturé, produit d'hydrogénation de la matière de départ.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans toutefois en limiter le domaine ou l'esprit.

Dans les exemples, les conventions suivantes sont utilisées.

- .  $\alpha/\text{Co}$  désigne le rapport molaire de l'ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé au cobalt,
- .  $\text{AT} \%$  désigne le nombre de moles de produit considéré pour 100 moles de diesters et d'ester saturé formées,
- .  $\text{TT} (\%)$  désigne le nombre de moles de diesters et d'ester saturé formées pour 100 moles de matière de départ chargées,
- .  $T (^{\circ}\text{C})$  désigne la température en degrés celsius
- .  $A$  désigne l'activité exprimée en moles de diesters et d'ester saturé formées par heure et par atome-gramme de cobalt,
- .  $X (\%)$  désigne le nombre de moles de diesters pour 100 moles de produits formés.
- .  $Y (\%)$  désigne le nombre de moles d'adipate d'alkyle pour 100 moles de produits formés.
- .  $Z (\%)$  désigne le nombre de moles de pentanoate d'alkyle pour 100 moles de produits formés.

Dans les produits formés ne sont pas inclus les composés résultant de l'isomérisation de la double liaison oléfinique. Les produits formés sont essentiellement les diesters et le pentanoate d'alkyle, ce dernier résultant de l'hydrogénation de l'ester de départ.

#### EXEMPLE 1 :

Dans un autoclave de 125 ml en acier inoxydable purgé sous courant d'argon, on introduit 50 mmol de crotonate de méthyle, 102 mmol de méthanol, 1 mmol de dicobaltoctacarbonyle et 7,9 mmol d'isoquinoléine. L'autoclave est alors purgé par un courant de monoxyde de carbone renfermant 0,7 % en volume d'hydrogène puis on le porte à 160°C, sous une pression de 130 bars.

Après 2 heures de réaction à cette température, l'autoclave est refroidi et dégazé. Le mélange réactionnel est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	. TT (%) = 77,9 ; (A = 9,7)	
		RT (%)
	. glutarate de diméthyle	77,0
05	. méthyl-2 succinate de diméthyle et éthyl-2 malonate de diméthyle	18,0
	. butanoate de méthyle	5,0

#### EXEMPLE 2 :

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant le crotonate de méthyle  
10 par une quantité équivalente d'octène-2 oate de méthyle.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	. TT (%) = 37,6 ; (A = 4,7)	
		RT (%)
	. nonanedioate de diméthyle	53,2
15	. diesters saturés branchés	30,0
	. octanoate de méthyle	16,8

#### EXEMPLE 3 :

Dans l'autoclave et selon le mode opératoire décrits ci-avant  
on réalise un essai sur une charge constituée de 80 mmol d'hexène-2 oate  
20 de méthyle, 200 mmol de méthanol, 0,68 mmol de dicobaltoctacarbonyl et  
de 5,5 mmol d'isoquinoléine. Les résultats obtenus en deux heures de  
réaction, à 160 °C, sous 130 bars et en utilisant du monoxyde de carbone  
renfermant 1,2 % en volume d'hydrogène sont les suivants :

	. TT (%) = 50,2 ; (A = 14,8)	
25		RT (%)
	. heptanedioate de diméthyle	74,3
	. diesters saturés branchés	19,7
	. hexanoate de méthyle	5,6

#### EXEMPLES 4 à 8 :

On réalise une première série d'essais selon le mode opératoire  
30 décrit précédemment en faisant réagir du monoxyde de carbone contenant  
0,8 % (en volume) d'hydrogène sur une charge renfermant 80 mmol de  
pentène-2 oate de méthyle, 200 mmol de méthanol, 0,6 mmol de  
dicobaltoctacarbonyl et de l'isoquinoléine. Les conditions  
35 particulières ainsi que les résultats obtenus en 2 heures de réaction à

05

Ex. N°	lv/Co	A	X (%)	Y (%)	Z (%)
4	3,6	18	93,4	76,4	5,9
5	8,2	22	94,7	78,4	5,9
6	13,2	13	95,5	77,6	4,3
7	19,2	13	93,4	75,7	6,5
8	20,1	13	94,7	76,8	7,4

10

15

On réalise une seconde série d'essais selon le mode opératoire décrit précédemment en faisant réagir du monoxyde de carbone contenant 0,8 % (en volume) d'hydrogène sur une charge renfermant 80 mmol de pentène-3 avec de méthyle, 200 mmol de méthanol, 0,6 mmol de dicobaltoctacarbonyle et de l'isoquinoléine. Les conditions particulières ainsi que les résultats obtenus en 2 heures de réaction à 160°C, sous 130 bars sont portés dans le tableau II ci-après.

20

25

Réf.	N/Co	A	X (%)	Y (%)	Z (%)
a	3,7	7,8	94,9	76,0	6,6
b	7,4	7,4	95,1	80,0	4,3
c	13,4	3,9	95,4	79,5	3,7
C	20,5	3,7	92,4	78,4	7,4

30

35



Dans le tableau III ci-après on a rassemblé les conditions et les résultats d'une série d'essais réalisés selon le mode opératoire décrit précédemment. Dans tous les essais on a utilisé de

10 Dans le tableau III, P désigne la pression à la température de l'essai.

### TABLEAU III

[illegible]

35 Dans un réacteur de 300 ml en acier inoxydable muni d'une

turbine centrale d'agitation, chauffé et régulé électriquement on introduit un mélange constitué de 482 mmol de pentène-2 avec de méthyle, 1 050 mmol de méthanol, 3,45 mmol de dicobaltoctacarbonyle et de 27,6 mmol d'isoquinoléine. On chauffe sous balayage de monoxyde de carbone renfermant 0,8 % en volume d'hydrogène jusqu'à 160 °C. La pression dans l'autoclave est maintenue à 130 bars et le débit d'alimentation du mélange gazeux est de 40 l/h (CNTP). On effectue, périodiquement, des prélèvements de la masse réactionnelle que l'on analyse.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau IV ci-après dans lequel la durée en heure indique l'intervalle de temps écoulé entre la mise en température (160 °C) et la prise de l'échantillon considéré.

On a également indiqué dans la colonne intitulée "témoin k" la valeur des divers TT (%) correspondants, obtenus lors d'un autre essai réalisé comme l'exemple 15 mais sur un mélange constitué de 700 mmol de pentène-3 avec de méthyle, 1 525 mmol de méthanol, 40 mmol d'isoquinoléine et 5 mmol de dicobaltoctacarbonyle.

TABLEAU IV

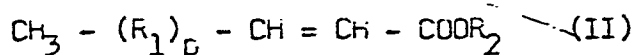
	:	:	:	:	:	:	:
20	:	PRELEVEMENT :	DUREE :	:	EXEMPLE 15 :	:	Témoin k :
	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
	:	n° :	(h) :	X (%) :	Y (%) :	TT (%) :	TT (%) :
	:	:	:	:	:	:	:
25	:	:	:	:	:	:	:
	:	1 :	0,5 :	95,9 :	79,3 :	18,6 :	6,3 :
	:	:	:	:	:	:	:
	:	2 :	1 :	95,2 :	78,0 :	34,5 :	13,1 :
	:	:	:	:	:	:	:
30	:	3 :	2 :	93,7 :	75,3 :	58,4 :	28 :
	:	:	:	:	:	:	:
	:	4 :	3 :	93,7 :	75,2 :	75,2 :	45 :
	:	:	:	:	:	:	:
	:	5 :	4 :	93,3 :	74,2 :	88,3 :	60,7 :
35	:	:	:	:	:	:	:

REVENDEICATIONS

1° - Procédé de préparation de diesters saturés linéaires de formule :



05 par réaction, en phase liquide, du monoxyde de carbone et d'un alcool ( $R_3OH$ ) sur un ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé de formule :



dans laquelle :

- $R_1$  représente un radical alkylène, ayant au maximum 20 atomes de carbone et pouvant être substitué par 1 à 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone,
- $R_2$  représente un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes hydroxyles, un radical aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle,
- 15 -  $p$  est égal à zéro ou à un,
- et -  $R_3$  à la signification donnée pour  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_2$  pouvant par ailleurs être identiques ou différents, en présence d'un catalyseur métallique, choisi dans le groupe constitué par le cobalt et les composés du cobalt, et d'une base azotée tertiaire.

20 2° - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 100 et 200°C et, de préférence entre 130 et 180°C.

3° - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression est comprise entre 50 et 1000 bars et, de préférence  
25 entre 100 et 300 bars.

4° - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle  $R_1$  est un radical  $-(CH_2)_n-$ ,  $n$  étant un entier supérieur ou égal à 1 et inférieur ou  
30 égal à 6, pouvant comporter 1 ou 2 substituants méthyle et  $R_2$  a la signification donnée dans la revendication 1.

5° - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé est choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle  $R_1$  a la signification  
35 donnée dans la revendication 1 ou 4 et  $R_2$  est un radical alkyle ayant

au maximum 4 atomes de carbone.

6° - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé est choisi parmi les pentène-2 oates d'alkyles dont le groupe alkyle renferme au  
05 maximum 4 atomes de carbone.

7° - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la base azotée tertiaire est choisie parmi les hétérocycles azotés formés de 5 à 6 chaînons, pouvant comporter un ou deux substituants choisis parmi les groupes alkyles ou  
10 alcoxy ayant au maximum 4 atomes de carbone, le groupe hydroxy et les atomes d'halogène, renfermant éventuellement 2 ou 3 doubles liaisons, et pouvant, par ailleurs, le cas échéant, être soudés à un noyau benzénique, sous réserve que les maillons adjacents à l'hétéroatome d'azote ne soient ni substitués, ni communs à deux cycles, dont le  $pK_a$   
15 est compris entre 3 et 10.

8° - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la base azotée tertiaire est choisie parmi les hétérocycles azotés à 6 chaînons et de  $pK_a$  compris entre 4 et 7.

9° - Procédé selon l'une quelconque des revendications  
20 précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'ester  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé et le cobalt est compris entre 10 et 1000 et, de préférence entre 20 et 300.

10° - Procédé selon l'une quelconque des revendications, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'alcool et l'ester  
25  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturé est compris entre 1 et 10 et de préférence entre 2 et 5.

11° - Procédé selon l'une quelconque des revendications, caractérisé en ce que le rapport molaire entre la base tertiaire azotée et le cobalt est compris entre 0,5 et 50 et, de préférence entre 2 et 25.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	US-A-2 801 263 (R.H.HASEK)  *Colonne 2, lignes 38-72; colonne 3, lignes 1-26, lignes 29-52; colonnes 7-8; revendications 1,5,6*	1,2,3,6	C 07 C 69/34 C 07 C 67/38 C 07 C 69/42 C 07 C 69/44
A	EP-A-0 010 581 (BASF)  -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 07 C 69/00 C 07 C 67/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-03-1983	Examineur KINZINGER J.M.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire  T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant			